

DERWENT-ACC-NO: 1995-131841

DERWENT-WEEK: 199518

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical sensor for quantitative determin. of ammonia -
consists of tetra:phenyl-porphyrin complex with metal,
esp. manganese, as receptor in nitrocellulose matrix

INVENTOR: ACHE, H; CZOLK, R ; MORALES-BAHNIK, A

PATENT-ASSIGNEE: KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH[GESL] ,
FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH[GESL]

PRIORITY-DATA: 1993DE-4332512 (September 24, 1993)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES |
|---------------|------------------|----------|-------|
| MAIN-IPC | | | |
| DE 4332512 A1 | March 30, 1995 | N/A | 003 |
| G01N 031/22 | | | |
| DE 4332512 C2 | November 2, 1995 | N/A | 003 |
| G01N 031/22 | | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|----------------|-----------|
| DE 4332512A1 | N/A | 1993DE-4332512 | September |
| 24, 1993 | | | |
| DE 4332512C2 | N/A | 1993DE-4332512 | September |
| 24, 1993 | | | |

INT-CL (IPC): G01N021/78, G01N031/22 , G01N033/53

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4332512A

BASIC-ABSTRACT:

Sensor material (I) for the detection of NH₃ consists of a complex (II) of tetraphenylporphyrin (TPP) and metal ions (III) as receptor for the gas component to be detected and nitrocellulose (IV) as immobilising matrix.

(III) are Mn ions. The (II) concn. is 10⁻³ to 10⁻⁴ or 10⁻⁴ to 3x10⁻⁵ mole/g (IV). (I) is used on a carrier, in a film thickness of 0.2-1.5 or 2-5 microns.

In an example, 0.325 mmole TPP were dissolved in 60 ml DMF and boiled under reflux with 1.63 mmole MnCl₂·4H₂O. When complex formation was complete, the solvent was distilled off and the residue was taken up in 150 ml THF. The soln. was mixed with a soln. of (IV) in THF and opt. a few micro-l ethyl acetate, then spin coated on a substrate. A film ca. 2 microns thick with a (II) concn. of 10⁻⁴ mole/g (IV) was suitable for measuring NH₃ concns. up to 1 ppm.

ADVANTAGE - (I) allows quantitative measurement of NH₃ with an optical sensor, since it has no cross-sensitivity to other harmful gases. The NH₃ concn. can be determined from the extinction at 388, 466, 486, 490 and 622 nm or a combination of these for gas with 1-80% RH at 25 deg. C. The cross-sensitivity for moisture can be eliminated by using another sensor which is also evaluated at a wavelength of over 650 nm and both the NH₃ concn. and humidity can be determined by carrying out measurements at several wavelengths.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4332512C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A sensitive material for an opto-chemical sensor for detecting gaseous ammonia, includes an indicator which is immobilised in a nitrocellulose matrix. The indicator consists of tetraphenylporphyrin and a metal ion. The latter is pref. manganese and the concn. of the indicator is pref. 10×10^{-3} to 10×10^{-4} mol per gramme of the matrix.

ADVANTAGE - The material enables the detection of ammonia to be improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A89 E12 E35 J04 S03

CPI-CODES: A03-A03; A12-L04B; E06-D18; E11-Q03; E32-A02; J04-C04;

EPI-CODES: S03-E04E; S03-E09E; S03-E14H4;



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 43 32 512.2
22 Anmeldetag: 24. 9. 93
43 Offenlegungstag: 30. 3. 95

DE 43 32 512 A 1

71 Anmelder:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

72 Erfinder:
Ache, Hans-Joachim, Prof. Dr., 76133 Karlsruhe, DE;
Czolk, Rüdiger, Dr., 76646 Bruchsal, DE;
Morales-Bahník, Andre, 76139 Karlsruhe, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Sensormaterial zum Nachweis von Ammoniak

57 Die Erfindung betrifft Sensormaterial zum Nachweis von Ammoniak.
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Sensormaterial zur Verfügung zu stellen, mit dem ohne Querempfindlichkeiten zu anderen Schadgasen Ammoniak mit Hilfe eines optischen Sensors quantitativ gemessen werden kann.
Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Komplex aus Tetraphenylporphyrin und Metallionen als Rezeptor für die nachzuweisenden Gaskomponenten und Nitrocellulose als Immobilisierungsmatrix für diesen Rezeptor.

DE 43 32 512 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 013/182

3/31

Die Erfindung betrifft Sensormaterial zum Nachweis von Ammoniak.

Die kontinuierliche Überwachung von Schadgasen am Arbeitsplatz, im Haushalt oder in der Umwelt stellen ein Aufgabengebiet für selektive Mikrosensoren dar.

Aus H. Arai, K. Eguchi, T. Hashiguchi; Optical detection of nitrogen monoxide by metal porphine dispersed in amorphous silica film; Chem. Lett., (1988), 521—524 ist ein optochemischer Sensor zur Bestimmung von NO und aus M.K. Freeman, L.G. Bachas; Fiber-optic probes for cyanide using metalloporphyrins and a corrin; Anal. Chim. Acta, 241 (1990), 119—124 ist ein optochemischer Sensor zur Bestimmung von Cyanid bekannt.

Dabei reagiert der NO-Sensor irreversibel mit dem Schadgas und eignet sich daher nicht für die kontinuierliche Messung. Die Ansprechzeit ist sehr lang und Ansprechzeiten von einer Minute werden erst durch den Betrieb bei Temperaturen ab 200°C erreicht.

Beim Cyanidsensor ist der Farbstoff in gelöster Form vor einem Lichtleiterbündel lediglich durch eine gaspermeable, mechanisch labile Membran fixiert. Dieser Aufbau ist extrem stör anfällig und daher für einen realen Einsatz unbrauchbar.

Des weiteren ist aus M. A. Arnold et al.; Fiber Optic Ammonia Gas Sensing Probe; Anal. Chem. 58 (1986), S. 1137—1140; ein Sensor bekannt, bei welchem pH-sensitive Farbstoffe zum Ammoniacknachweis eingesetzt werden. Dieser Sensor zeigt eine hohe Querempfindlichkeit auf Gase, die sauer oder basisch reagieren. Dadurch ist die Selektivität dieses Sensors stark eingeschränkt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Sensormaterial zur Verfügung zu stellen, mit dem ohne Querempfindlichkeiten zu anderen Schadgasen Ammoniak mit Hilfe eines optischen Sensors quantitativ gemessen werden kann.

Gelöst wird dies Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1.

Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen des Sensormaterials.

Ein großer Vorteil des Sensormaterials besteht darin, daß die eingesetzten Metalloporphyrine reversibel mit dem Schadgas reagieren. Die Ansprechzeiten liegen bei Zimmertemperatur im Minutenbereich. Dies erlaubt eine kontinuierliche Bestimmung des Gehalts an Schadgas in der Raumluft. Durch die Immobilisierung der Rezeptormoleküle in einer festen Matrix ist der robuste Aufbau eines Sensorelementes und damit dessen Einsatz unter realen Bedingungen möglich.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Im Falle der optochemischen Sensoren wird, ein Reagenzfarbstoff, hier die Rezeptormoleküle, in einer geeigneten Matrix immobilisiert. Sein verändertes, photophysikalisches Verhalten nach Reaktion mit dem Analyten dient als Meßgröße. Durch die spektrale Information ist es möglich die Selektivität dieser Sensoren im Vergleich zu anderen zu steigern.

Bei der Verwendung von Tetraphenylporphyrin (TPP) als Ligand wird der Mangan(II)-Porphyrin-Komplex gemäß einer Vorschrift von J.W. Buchler, in: K.M. Smith (Ed.); Porphyrins and Metalloporphyrins; Elsevier (1976), 185 hergestellt. Es wurden 0,325 mmol TPP in 60 ml Dimethylformamid gelöst und mit 1,63 mmol $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ unter Rückfluß gekocht. Nachdem die vollständige Ausbildung des Komplexes spektrophoto-

metrisch festgestellt worden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 150 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. In dieser Form wird der Komplex zur Sensorherstellung verwendet. Nun werden Lösungen von $Mn(II)TPP$ in Tetrahydrofuran (THF) und Nitrocellulose im gleichen Lösungsmittel gemischt. Diesem Gemisch können noch einige μl Ethylacetat beigefügt werden.

Die $Mn(II)TPP$ /Nitrocellulose-Filme werden nach dem Spincoating-Verfahren hergestellt. Das Gemisch wird anschließend auf eine rotierende Scheibe als Träger aufpipetiert. Der Träger kann aus Plexiglas oder einem anderen Material mit geeigneten optischen Eigenschaften (Glas oder Quarz) bestehen. Die Dicke der Sensorschicht wird gesteuert über die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität des Gemisches. Die Viskosität dieses Gemisches ist abhängig von der Konzentration an Nitrocellulose.

Außer Mangan können als Rezeptor bei etwas geringerer Nachweisgrenze auch Palladium, Nickel, Eisen und Zinn als Komplexbpartner eingesetzt werden.

Als Matrixmaterialien können auch Nafion oder PVC verwendet werden. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt dabei etwa ein Drittel gegenüber TPP.

Je dünner die Schicht ist, desto schneller ist das Ansprechverhalten des Sensors. Bei gleichbleibender Farbstoffkonzentration jedoch bewirken dünnere Schichten, bedingt durch eine geringere optische Dichte, eine Verschlechterung der Meßempfindlichkeit. Da der $Mn(II)TPP$ -Farbstoff einen hohen Extinktionskoeffizienten und eine sehr gute Löslichkeit in THF besitzt, lassen sich dadurch sehr dünne Schichten mit sehr hohen optischen Dichten herstellen. Diese Schichten können als ammoniakempfindliche Elemente in einem optochemischen Sensor verwendet werden.

Bei einer Schichtdicke von ca. 2 μm und einer Konzentration von 10^{-4} Mol Rezeptor pro g Matrix können Ammoniakkonzentrationen bis ca. 1 ppm gemessen werden. Diese Nachweisempfindlichkeit kann durch Erhöhung von Schichtdicke und Konzentration des Rezeptors entsprechend gesteigert werden. Dabei verlängert die Erhöhung der Schichtdicke die Relaxations- und Ansprechzeit des Sensors.

Die Ammoniakkonzentration in der Gasphase läßt sich durch Messung der Extinktion bei 388, 466, 486, 490 und 622 nm oder einer Kombination mehrerer dieser Wellenlängen bestimmen. Dabei ist ein geringer Wassergehalt des zu untersuchenden Gases unerlässlich. Der Feuchtegehalt sollte bei 25°C zwischen 1 und 80% liegen.

Für eine empfindliche Ammoniackmessung sind die Wellenlängen 486, 490 und 466 nm zu empfehlen. Für die Eliminierung der Feuchtequerempfindlichkeit über einen weiteren Sensor sollte zusätzlich eine Wellenlänge aus dem Bereich größer als 650 nm gewählt werden.

Der Sensor läßt sich, bedingt durch seine Querempfindlichkeit zu Wasserdampf, als Feuchtemeßelement einsetzen. Bei Anwesenheit von Ammoniak lassen sich sowohl die relative Feuchtigkeit als auch die Ammoniakkonzentration durch Einsatz eines Mehrwellenlängenmeßverfahrens bestimmen.

Patentansprüche

1. Sensormaterial zum Nachweis von Ammoniak, bestehend aus

a) einem Komplex aus Tetraphenylporphyrin und aus Metallionen als Rezeptor für die nach-

zuweisenden Gaskomponenten und

b) Nitrocellulose als Immobilisierungsmatrix.

2. Sensormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen Mangan sind.

3. Sensormaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Rezeptors zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Mol pro Gramm Matrix liegt. 5

4. Sensormaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Rezeptors zwischen 10^{-4} und $3 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Gramm Matrix liegt. 10

5. Verwendung des Sensormaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Schicht auf einem Träger bei einem Gassensor, wobei die Schichtdicke zwischen 0,2 und 1,5 μm liegt. 15

6. Verwendung des Sensormaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Schicht auf einem Träger bei einem Gassensor, wobei die Schichtdicke zwischen 2 und 5 μm liegt. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65